

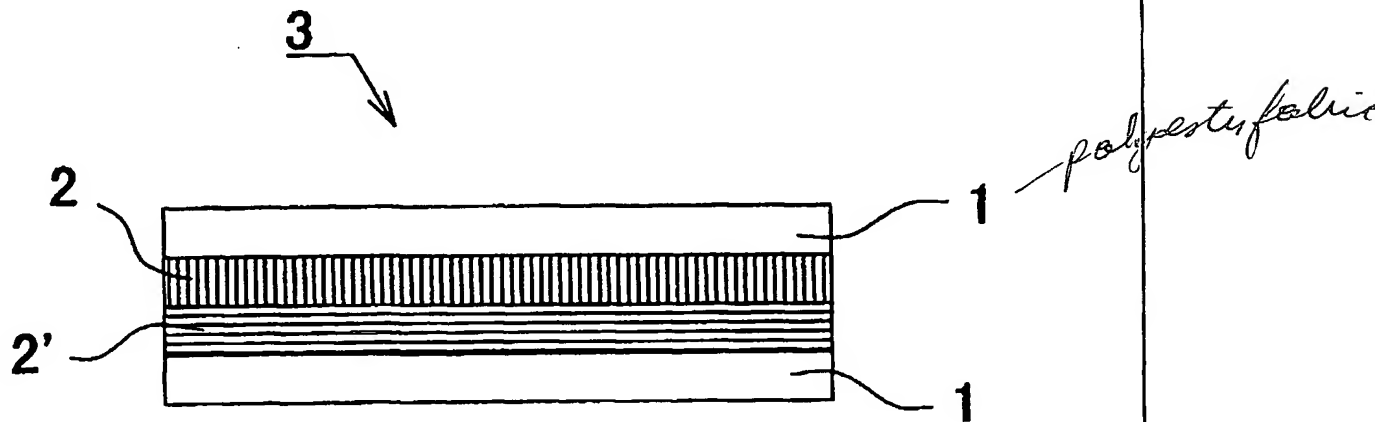


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B32B 5/26, D06N 7/06, E04F 13/18, 15/10	A1	(11) 国際公開番号 WO00/61362 (43) 国際公開日 2000年10月19日(19.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01981 (22) 国際出願日 1999年4月14日(14.04.99) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.)(JP/JP) 〒100-6070 東京都千代田区霞ヶ関3-2-5 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 神林 隆(KANBAYASHI, Takashi)(JP/JP) 〒464-0092 愛知県名古屋市中千種区茶屋ヶ坂2-6 三旺サンテラス茶屋ヶ坂B606 Aichi, (JP) 飯山高志(IIYAMA, Takashi)(JP/JP) 〒297-0017 千葉県茂原市東郷2142 宮の台第2アパート36号 Chiba, (JP) 片山裕之(KATAYAMA, Hiroyuki)(JP/JP) 〒244-0002 神奈川県横浜市戸塚区矢部町1541 矢部アパート1棟3-2 Kanagawa, (JP) 川住民生(KAWASUMI, Tamio)(JP/JP) 〒244-0842 神奈川県横浜市栄区飯島町2882 三井化学飯島アパート1-47 Kanagawa, (JP)		(74) 代理人 最上正太郎(MOGAMI, Shotaro) 〒107-0052 東京都港区赤坂1-8-1 永谷シティプラザ201号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL) 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: LAMINATE

(54)発明の名称 積層体



(57) Abstract

A urethane-based resin laminate which comprises a fiber reinforced resin layer prepared by providing a prepreg in a sheet form wherein continuous reinforcing fibers are arranged in one direction and impregnated with a thermoplastic resin so as for the reinforcing fibers to account for 50 % by volume, laminating at least two sheets of the prepreg in a manner such that fiber directions of respective sheets intersect at right angles and, optionally, further laminating a non-woven fabric on one or both sides of the resultant laminate, and a urethane-based resin layer laminated thereon. The urethane-based resin laminate is excellent in dimensional stability and in applicability.

(57)要約

本発明は、ウレタン系樹脂積層体を提供する。すなわち本発明は、連続した強化繊維を一方向に配列し、該強化繊維の容積比率が50%になるように熱可塑性樹脂を含浸したシート状プリプレグの少なくとも2枚を、繊維方向が直交するように積層するか、または更にその片面または両面に不織布を積層した繊維強化樹脂層に対して、ウレタン系樹脂層を積層した、寸法安定性、施工性に優れたウレタン系樹脂積層体を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN キニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR キリシヤ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW キニア・ビサオ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

積層体

技術分野

- 5 本発明は寸法安定性、および現場施工性に優れた屋内外の床、壁、路面等に好適な、ウレタン系樹脂を用いたタイル状またはシート状の積層体に関する。

背景の技術

- 一般に床材に用いる材料としては、木質系、石質系、繊維系、樹脂系、ゴム系
10 等があり、性能および機能等用途に応じて選択使用されている。中でも樹脂を用いた床材としては塩化ビニル樹脂が代表的であり、安価で加工性に優れ、また意匠性にも優れるため、住宅用の床にはクッションタイル、デザインタイル等に普及し、また店舗や公共施設等の床材にも使用されるなど用途範囲が広い。しかしながら、床材として使用する塩化ビニル樹脂は可塑剤を多く含有しているため、
15 施工後の経時的な寸法安定性に劣ることが問題となっている。すなわち可塑剤の減少に伴う収縮により、コーナ一部や目地部に隙間が発生する。また温度変化の著しい環境下では、塩化ビニル樹脂の根本的な問題として線膨張率が木質系、石質系、金属系材料に比べて大きいこと、寸法変化が大きいことが挙げられる。例えば塩化ビニル樹脂製のタイルに直接熱が加えられるような状況下では、線膨張
20 率が大きいためにタイルが大きく膨張して目地部を突き上げたり、タイルの剥がれ等が起こり、また逆に著しい低温下ではタイルの収縮が起こって目地部に隙間が生じる。これらの問題は塩化ビニル樹脂に限らず、樹脂であれば多かれ少なかれ発生する根本的な問題となっている。また塩化ビニル樹脂製の従来のタイルは、そのほとんどが押し出し、圧延等連続式に一方向に生産されるため、仕上がり
25 製品においては密度差または残留応力差が原因と見られる縦横の寸法変化量の違いが見られる。このためタイル施工時に、タイルを下地に貼る際に全体として縦横の寸法変化に偏りが生じないように、貼る方向に注意をはらう必要があり、大変面倒な施工作業が必要となっている。

一方ウレタン系樹脂は、塩化ビニル樹脂に比べて耐衝撃性、耐磨耗性、耐熱性

、耐薬品性、防水性等に優れ、ベランダ、廊下、工場や公共施設等の床、屋上等特に耐久性や防水性を必要とする場合に使用され、高機能床材としての実績を有している。ウレタン系樹脂の場合、床材としての一般的な施工方法は、施工現場にてウレタン原料を下地に塗るか、またはスプレーする等の現場塗工が主流となっている。これらの方法は目地を作らないため、ウレタン系樹脂本来の防水性を最大限に発揮でき、またウレタン原料は硬化する前は比較的粘度の低い液体であるのでセルフレベルリング性に優れ、下地に不陸（凹凸）があるような場合でも施工後の平面性を良くするのに有利である。しかしながら、施工現場にてウレタン原料を硬化させる方法は、まず塗工に時間がかかる、また硬化するまでの時間すなわち養生期間が長くかかる、またスプレー塗布による方法は機材が大がかりでかなりの作業空間が必要である、更にはスプレー中のウレタンミストの発生等作業性に問題を有する。また、養生中は施工現場全体に物を置くことができないという点も施工時間を長くするひとつの要因となる。また更には、下地が平滑であっても傾きを生じている場合、施工面全体における一定厚みの塗工が困難となる。

また一方、特に硬化の速いタイプのウレタンの場合施工時にかなりの発熱を伴うため、養生後はウレタン原料の硬化に伴う体積収縮と温度低下に伴う体積収縮が重なり、下地との接着力が弱い場合には反りや剥がれの可能性が大きくなる。また下地との接着が十分で施工時の剥がれがない場合でも、潜在的に剥がれようとする力は働いているため、著しく大きな外力が加えられた場合や長時間経過により接着力が弱められたような場合には剥がれる可能性がある。したがって養生期間を含めて考えると、施工現場にてウレタン原料を下地に塗り硬化養生することは、極めて寸法安定性や施工後の剥離に対して不安を残すことになる。また一旦硬化したウレタン系樹脂も、塩化ビニル樹脂と同様に大きな温度変化に対する寸法安定性が悪いため、タイル材として用いた場合でも目地部の隙間や突き上げが問題となることが予想される。このようにウレタン系樹脂を床材として試用する場合、高機能床として大いに期待はできるものの、寸法安定性および施工性の改良が解決すべき大きな問題となっていた。

そこでまず、ウレタン系樹脂の施工性を改良する方法（特開平 9-13183

- 4) が提案されている。この方法によれば、ウレタン系樹脂を施工時ではなく施工前に硬化し、プレハブ化したタイル状のものを施工する下地の一部または全面に貼ることにより施工時間を短縮できるが、タイルの構成がウレタン系樹脂と未加硫ブチルゴムとの積層体であるため、タイル自体の寸法安定性の改良には至っていない。一方ウレタン系樹脂を防水層とした無機長繊維強化防水層構造（特開平9-300521）が提案されているが、施工方法としてはウレタン原料を現場で塗工する従来の方法であり、上記の通り施工時間の短縮にはつながらない。また無機長繊維強化層を有するため、積層体全体としての寸法安定性が保持できると考えられるが、養生時間を含めて考えると上記の通りウレタン原料の硬化に伴う体積収縮が起こり、ウレタン層に収縮力が発生し、潜在的に反りや剥がれの危険性を有することになる。

本発明の目的は、上記問題点を解決した寸法安定性および施工性に優れたウレタン系樹脂積層体を提供することにある。

15 発明の開示

本発明者らは上記課題に鑑み、寸法安定性および施工性に優れたウレタン系樹脂材料について鋭意検討を重ねた結果、繊維強化樹脂にウレタン系樹脂を積層することにより、寸法安定性および現場施工性に優れた積層体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

- 20 すなわち本発明は、次の(1)～(11)に係る発明に関する。

- (1) 連続した強化繊維を一方向に配列し、該強化繊維の容積比率が40～80%になるように熱可塑性樹脂を含浸した、厚みが50～1000 μ mのシート状プリプレグの少なくとも2枚を、繊維方向が直交するように積層するか、または更にその片面または両面に不織布を積層した繊維強化樹脂層に対して、ウレタン系樹脂層を積層した少なくとも2層であり、且つ二つの繊維方向に対する寸法安定性が線膨張率で $2.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下、加熱寸法変化で0.10%以下であることを特徴とする積層体。

(2) 厚みが1～5mmである(1)記載の積層体。

(3) 繊維強化樹脂層において、シート状プリプレグの少なくとも2枚を、繊維

方向が直交するように積層した後、更にその片面または両面に表面張力が40～60 dyn/cmになるように放電処理を施した(1)記載の積層体。

(4) ウレタン系樹脂層の厚みが0.3～3.0 mmである(1)記載の積層体。

。

5 (5) 繊維強化樹脂層に用いられる強化繊維がガラス繊維であり、熱可塑性樹脂がポリプロピレンである(1)記載の積層体。

(6) 繊維強化樹脂層に対して、ウレタン系樹脂層を積層する面とは反対側の面に、更に粘着層を積層した(1)記載の積層体。

10 (7) 繊維強化樹脂層に対して、ウレタン系樹脂層を積層する面とは反対側の面に、更に同種または異種の樹脂層を積層した(1)記載の積層体。

(8) 同種または異種の樹脂層の更に外側に、粘着層を積層した(7)記載の積層体。

(9) 同種または異種の樹脂層の更に外側に、不織布を積層した(7)記載の積層体。

15 (10) 巾が50～2000 mmのシート状である(1)～(9)のいずれかに記載の積層体。

(11) 一辺の長さが50～2000 mmのタイル状である(1)～(9)のいずれかに記載の積層体。

20 (12) 複数の積層体を下地に貼る際、目地部に強制的に1～10 mmの隙間を設け、該隙間にシーリング剤を封入し目地処理することを特徴とする(10)または(11)記載の積層体の施工方法。

(13) (1)～(9)のいずれかに記載の積層体からなる床材。

図面の簡単な説明

25 図1は、本発明の積層体に用いる、両面に不織布を積層する場合の繊維強化Pシート断面図である。

図2は、本発明の2層の場合の積層体の断面図である。

図3は、本発明の2層の場合の積層体に、更に粘着層を積層した3層の積層体の断面図である。

図4は、本発明の3層の場合の積層体の断面図である。

図5は、本発明の3層の場合の積層体の別の態様の断面図である。

図6は、本発明の3層の場合の積層体に、更に不織布を積層した4層の積層体の断面図である。

図7は、本発明の3層の場合の積層体に、更に粘着層を積層した4層の積層体の断面図である。

符号の説明

- 1 ポリエステル不織布
- 2 シート状プリプレグ
- 2' シート状プリプレグ（強化繊維の向きが2の強化繊維の向きに垂直）
- 3 繊維強化樹脂
- 4 ウレタン系樹脂
- 5 改質アスファルト
- 6 エチレン／ブテン共重合体エラストマー
- 7 ポリエステル不織布

発明を実施するための最良の形態

ここで本発明におけるシート状プリプレグに用いる強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、ホウ素繊維、セラミック繊維等の強度が高い繊維が例示でき、特にこれらに限定されることはないが、少なくとも該繊維が本発明に示した2.

$0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下の線膨張率を有することが必須となる。中でもガラス繊維が本発明の積層体の寸法安定性、生産性、コストの点で好ましく使用できる。ガラス繊維を用いた場合、その種類は特に限定されることはなく、Eガラス、Cガラス、Aガラス等従来ガラス繊維として使用されている各種ガラス繊維が使用できるが、シート状プリプレグの強度および生産加工性の理由から、ガラス繊維の直径が5～36 μm のものが好ましく使用できる。

本発明におけるシート状プリプレグに用いる熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン（以下PPという）、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等の汎用の熱可塑性樹脂の他、ポリエステル樹脂、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート等が例示できるが、中でもPPが成形性およびコストの点

で好ましく使用できる。

PPを用いる場合特に限定されることはなく、ホモPP、ブロックPP、ランダムPP、またはエラストマーやフィラー等の副原料を添加したコンポジットいずれも選択でき、市販のものが使用できるが、シート状プリプレグの生産加工上の理由から、230℃のメルトフローインデックスが10～400g/10minであることが好ましい。

本発明におけるシート状プリプレグに用いる熱可塑性樹脂には、必要に応じて酸化防止剤、耐候剤、帯電防止剤、離型剤等の各種安定剤の他、強化繊維と熱可塑性樹脂との接着強度を高めるための改質剤等も好ましく添加できる。市販の熱可塑性樹脂ペレットには既に各種安定剤が添加されているが、例えば熱可塑性樹脂の熱安定性を強化するために、酸化防止剤を増量する方法が用いられる。この際の方法としては、予め増量する安定剤を高濃度に添加した熱可塑性樹脂ペレットを造っておき、このペレットをシート状プリプレグを生産する際に、目的とする安定剤濃度になるように混ぜて使用するか、またはシート状プリプレグに用いる熱可塑性樹脂を熔融混練する際に直接安定剤を添加する方法が例示できる。

本発明におけるシート状プリプレグの製造方法としては、強化繊維のモノフィラメントをカップリング剤、例えばγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで処理し、数百～数千本収束させたヤーンを、均一な張力をかけながら引き揃え、熔融した熱可塑性樹脂に接触させて加熱ロールでしごきながら熱可塑性樹脂を一定速度で含浸させることによって、強化繊維が一定の割合で含浸したシート状プリプレグを製造する方法（特公平4-42168）が好ましく例示できる。また、本発明のシート状プリプレグの厚みは50～1000μmであるが、100～500μmが更に好ましい。厚みが50μmより薄い場合、および厚みが1000μmより厚い場合は、技術的問題により製造が困難で好ましくない。

本発明に用いるシート状プリプレグを、繊維方向が直交するように2枚積層した場合、積層加工時の繊維方向と繊維方向に垂直な方向とで収縮に差を生じるため、結果としてシート状プリプレグの積層体が多少の反りを伴うことがある。この反り癖は、ウレタン系樹脂層の接着後も接着する条件によっては残存する場合があるが、本発明の積層体とすればほとんど目立たず、寸法安定性にも何ら影響

はない。また接着剤または粘着剤を介して下地に接着できればまったく問題はない。一応上記のような反り癖を回避する好ましい方法として、2枚のシート状プリプレグを繊維方向が直交するように積層したシート2枚を、同じ繊維方向を向く面どうしが合わさるように更に積層して4枚のシート状プリプレグの積層シートとするか、または3枚のシート状プリプレグを繊維方向が互いに直交するように積層する方法が例示できる。シート状プリプレグの積層方法としては、熱可塑性樹脂が溶融する温度にてプレス成形するか、または熱可塑性樹脂が溶融する温度に加熱したロール間に挟んで圧着する方法等が好ましく例示できる。

本発明における繊維強化樹脂層は、ウレタン系樹脂層との接着強度が十分にあらることが好ましいが、ここでいう接着強度が十分にあるとは、接着強度がJIS A 1454が示す層間剥離強度として5 N/cmを上回る場合である。5 N/cm以下になる場合としては、ウレタン系樹脂との接着力に乏しいPPやポリエチレン等が挙げられるが、これらの熱可塑性樹脂を用いた場合には、予め繊維強化樹脂層の表面をウレタン系樹脂層との接着強度が高くなるように改質する方法が好ましく例示できる。表面改質方法としては、繊維強化樹脂層の表面を凹凸加工する方法、凹凸表面を有するかまたはウレタン系樹脂との接着強度が高い別の材料を繊維強化樹脂層に積層する方法、プライマーを塗布する方法、繊維強化樹脂層の表面に放電処理を行う方法等が例示できる。

上記表面改質方法の中で特に好ましいひとつの態様は、シート状プリプレグの少なくとも2枚を、繊維方向が直交するように積層した後、更にその片面または両面に不織布を積層する方法である。不織布はその表面が平滑でなく、繊維末端が多数表面に突出し、更には無数の空隙があるため物理的な接着強度の増加が期待できる。この場合に用いる不織布としては、特に限定されることはないが、ポリエステル、ポリアミド、PP等が例示でき、中でもポリエステル製のものが好ましく使用できる。不織布をシート状プリプレグに積層する方法としては、上記シート状プリプレグどうしを積層する方法と同様の方法が使用でき、その際の積層量はポリエステル不織布の場合5～100 g/m²が好ましい。また上記不織布を積層する方法は、本発明の同種または異種の樹脂層を積層して3層構造とする態様においても、繊維強化樹脂層と同種または異種の樹脂層との接着強度を高

くすることができ、好ましく利用できる。

また一方上記表面改質方法の中で特に好ましい別の態様は、シート状プリプレグの少なくとも2枚を、繊維方向が直交するように積層した後、更にその片面または両面に表面張力が40～60 dy n / c mになるように放電処理を行う方法
5 である。この場合の放電処理とは、繊維強化樹脂層の表面にコロナ放電、アーク放電、グロー放電等を行い、表面を酸化して表面張力を大きくすることである。この放電処理により、繊維強化樹脂層とウレタン系樹脂層との良好な接着を実現でき、放電処理の条件によっては上記不織布を介在させる場合以上の接着強度が得られる。放電処理の条件については、表面張力が40 dy n / c mを下回る場
10 合には十分な接着強度が得られないため好ましくなく、また60 dy n / c mを超える場合にも繊維強化樹脂層の表面が極端に劣化したり、ブロッキング等の問題を生じるので好ましくない。また上記放電処理を行う方法は、本発明の同種または異種の樹脂層を積層して3層構造とする態様においても、繊維強化樹脂層と同種または異種の樹脂層との接着強度を高くすることができ、好ましく利用できる。
15

本発明に用いるウレタン系樹脂としては、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート基をもつ化合物と、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のポリオール類との反応で生成される高分子であり、架橋反応により液体原料から固体へと硬化する反応硬化型の
20 ものが例示できる。この場合架橋剤として例えば3, 3' -ジクロロ4, 4' ジアミノジフェニルメタン等の公知の架橋剤が使用でき、また硬化速度を自在にコントロールするための公知の触媒が使用できる。本発明のタイル状積層体の性能と施工性を考慮した場合、硬化後のウレタン系樹脂の硬さとしては曲げ弾性率で300 MP a以下のエラスティシティの高い材料が好ましく、200 MP a以下
25 が更に好ましい。ウレタン系樹脂の硬さが300 MP aを超える場合には、発泡剤を添加するか、またはスプレー等により物理的に発泡させて発泡倍率が1.5～3.0倍程度の低発泡体とし、見かけ上の硬さを軟らかくする方法が好ましく使用できる。この場合発泡により、硬化に伴うウレタン系樹脂層の収縮もある程度抑えることができる。

一方、本発明に用いるウレタン系樹脂の別の態様として、上記イソシアネート基をもつ化合物とポリオール類とを直鎖状に反応させた、熱可塑性ポリウレタンも好ましく使用できる。

本発明におけるウレタン系樹脂には、必要に応じて耐候剤等の各種安定剤、帯電防止剤等の各種添加剤、着色のための顔料およびその分散剤、フィラー等の充填剤等が添加できる。

本発明における同種または異種の樹脂層において、同種とは同じウレタン系樹脂であり、ウレタン系樹脂層と全く同一組成のウレタン系樹脂であっても、異なる組成であってもよい。一方異種の樹脂とは、ウレタン系樹脂以外の樹脂で特に限定されることはないが、汎用樹脂であるPP、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、各種エラストマーが例示できる。また上記ウレタン系樹脂同様に、同種または異種の樹脂に対しても耐候剤等の各種安定剤、帯電防止剤等の各種添加剤、着色のための顔料およびその分散剤、フィラー等の充填剤等が添加できる。

本発明におけるウレタン系樹脂層を繊維強化樹脂層に積層する方法としては、反応硬化型のウレタン系樹脂の場合上記の通り、2種類に分けられ調製された原料（主剤と硬化剤）を混合した後に繊維強化樹脂層に塗るか、混合と同時にスプレーする方法が用いられる。ウレタン原料を塗る場合の好ましい態様は、予め水平に調整された型枠を有する平面上に繊維強化樹脂層を敷き、その上にウレタン原料を塗る方法であり、この場合均一な厚みのウレタン系樹脂層を形成することができる。またスプレーする場合でも繊維強化樹脂層を水平面に置き、その上に混合されたウレタン原料を吹き付ける方法が好ましく使用できる。また予めウレタン系樹脂を単層として作製し、その後に繊維強化樹脂層と積層する方法も使用できるが、この場合接着剤を用いて接着する必要がある。一方熱可塑性ポリウレタンの場合は接着方法は多様である。まずバッチ方式においてはプレス機を用い、熱可塑性ポリウレタンが融解する温度でプレス成形する方法が例示できるが、シート状の熱可塑性ポリウレタンと繊維強化樹脂層を重ねた後にプレス機で挟む場合、熱可塑性ポリウレタンがなるべくプレス成形前の厚みを保持するようにプレスする圧力、温度および時間をコントロールする必要がある。またプレス成形を用いた好ましい別の態様は、繊維強化樹脂層のみを先に熱可塑性ポリウレタン

が熔融する温度以上に予熱しておき、この予熱した繊維強化樹脂層に熱可塑性ポリウレタンを重ねて常温でプレス成形する方法である。またバッチ方式の別の態様としては、ウレタン系樹脂を熔融させずに接着剤にて接着する方法が例示できる。また更にバッチ方式の別の態様としては、タイルを成形する金型に繊維強化樹脂を挿入した後に熱可塑性ポリウレタンを射出成形し、積層体を得るインサート成形が好ましく例示できる。一方連続方式においては、押出機を用いた押出ラミネートが好ましく使用でき、繊維強化樹脂層にＴーダイ等を用いて熔融した熱可塑性ポリウレタンをラミネートし、本発明の積層体にする方法が例示できる。

本発明における同種または異種の樹脂層を繊維強化樹脂層に積層する方法としては、上記ウレタン系樹脂層を繊維強化樹脂層に積層する方法と同様に行うことができる。

本発明における積層体は、寸法安定性を発現する繊維強化樹脂層の片面（表層）にウレタン系樹脂層を接着した、少なくとも２層を有することが必須となるが、繊維強化樹脂層がウレタン系樹脂層の温度変化に対応した大きな伸縮を妨げることにより積層体としての寸法安定性が保持できると考えられる。また本発明の積層体の最も好ましい態様は、繊維強化樹脂層の片面にウレタン系樹脂層、更に反対側の面に同種または異種の樹脂層を積層した少なくとも３層を有する場合である。積層体が繊維強化樹脂層とウレタン系樹脂層の２層のみの場合、本発明の積層体としての寸法安定性は保持できるが、反りが生じる可能性がある。この反りの原因は、繊維強化樹脂層とウレタン系樹脂層とで寸法変化量が異なるために生じると考えられる。例えば、上記２層のみの積層体を下地に貼る前に加熱した場合、ウレタン系樹脂層の方が大きく膨張するため、上に凸に反る傾向を示す。更に今度は加熱した積層体を室温以下に冷却すると、逆に下に凸に反る傾向を示す。しかしながらこのような反りの発現は、積層体を下地に貼った後は接着強度が保持される限り起こることはなく、本発明の積層体の寸法安定性にも何ら影響することはない。劇的に温度変化を繰り返すような環境下や、下地との接着強度が十分でない場合、施工後のタイルが剥がれる可能性が少しはあるが、この少しの剥がれの可能性をなくす方法が上記の３層を有する積層体である。ウレタン系樹脂層を積層する面とは反対側の面に更に同種または異種の樹脂層を積層し、繊

維強化樹脂層を中間層とした3層構造を形成とすることにより、下地への接着後の積層体の剥がれの危険を回避できる。同種または異種の樹脂層を積層する目的は、繊維強化樹脂層の上下の面の反り力をバランスして実質的な見かけ上の反りを回避し、本発明の積層体の下地への接着後の剥がれの危険性を回避することにある。上記の考え方に基つけば、同種または異種の樹脂をウレタン系樹脂と同一組成の樹脂とし、更に積層する厚みも同一とすることが最も理想的といえるが、必ずしもこの方法に限定する必要はない。なぜならば、本発明の積層体は上記の通り2層のみであっても、反りの危険がなければ十分に本発明の寸法安定性と施工性が発現するからである。

- 5 10 本発明における積層体において、同種または異種の樹脂層の更に外側に、不織布を積層する方法が好ましく例示できる。不織布を積層することによりウレタン系樹脂層との物理的な接着力が生じ、広範囲の種類の接着剤が下地との接着において使用可能となる。この際の不織布は特に限定はされないが、上記繊維強化樹脂層に用いられる不織布同様にポリエステル不織布が好ましく使用でき、積層量として5～150 g/m²が好ましい。またこの際の不織布は、上記繊維強化樹脂層とウレタン系樹脂層とを積層する方法と同様に積層することができる。

- 本発明における積層体において、繊維強化樹脂層に対してウレタン系樹脂層を、積層する面とは反対側の面に、更に粘着層を積層することが好ましく例示できる。粘着層を積層することにより、施工時に接着剤を使用することなく積層体を下地20 に貼ることができ、更なる施工時間の短縮が可能となる。この際の粘着層としては特に制約はないが、下地との接着性を考慮して選択でき、例えば下地が木質系であればゴム系、アクリル系等の粘着剤が粘着層として好ましく使用でき、下地がコンクリート系であれば粘着アスファルト等が使用できる。

- 25 本発明における積層体において、同種または異種の樹脂層の更に外側に、粘着層を積層する方法も上記施工時間の短縮ができるので好ましい。

本発明における積層体は、二つの繊維方向に対する寸法安定性が線膨張率で $2.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるが、 $2.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ を超える場合、本発明の寸法安定性の効果が十分に得られないため好ましくない。すなわちほとんどが $2 \sim 8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ の線膨張率である、塩化ビニル樹脂等の従来の高分子タイルとの

寸法安定性における差別化が困難となる。本発明者らは、実際の施工後のタイルの突き上げや目開きの現象と、線膨張率との関係を調べたところ、タイルの一辺の長さの約0.1%以下のタイルの寸法変化ならば目視で確認できる変化は起こらないことを確かめた。この結果に対して、施工後のタイルの劇的な温度変化を
5 50℃とすると（タイル上に熱湯をこぼす）、突き上げや目開きが起こらないためには $2.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下の線膨張率が必要となる。

一方加熱寸法変化は0.10%以下であるが、加熱寸法変化は施工後のタイルの長期的な寸法変化に対応する測定値である。0.10%を超える場合には上記線膨張率と同じ理由で好ましくない。

- 10 本発明における積層体の厚みは、1～5 mmであることが好ましい。積層体の厚みが1 mmを下回る場合ウレタン系樹脂層が薄くなりすぎて、ウレタン系樹脂のもつ耐久性を十分に発揮できないため好ましくなく、また5 mmを超える場合には逆にウレタン系樹脂が厚くなりすぎて、反りが起こりやすい、加工しづらい、コスト高等の理由で好ましくない。また、上記積層体の中のウレタン系樹脂層
15 の厚みは、0.3～3.0 mmが好ましい。

- 本発明における積層体は、施工性を良くするという点においては該積層体の大きさが、巾50～2000 mmのシート状であるか、または一辺の長さが50～2000 mmのタイル状であることが好ましい。ただし積層体の形状については、必ずしもシート状やタイル状、すなわち長方形や正方形である必要はなく、ど
20 のような形状であっても本発明の寸法安定性が十分に発現する。

- 本発明における積層体に対して、ウレタン系樹脂層の更に表側にウレタン系樹脂層を保護する層を、ウレタン系樹脂層の特性を失わない範囲に薄く塗布することができる。例えば従来のウレタン塗り床施工においては、耐候性や耐薬品性の付与を目的としたアクリル系、ウレタン系等の溶媒希釈型のトップコート剤が使用
25 されているが、本発明における積層体にも好ましく使用できる。

本発明における積層体の施工方法としては、上記の通り予め積層体に粘着層を積層しておき、施工現場にて下地に貼る方法、施工現場にて下地または本発明の積層体に接着剤を塗布し、下地に貼る方法いずれも選択できる。接着剤を使用する場合、その接着剤の種類は本発明の積層体の接着面の仕様、下地の種類および

用途に応じて選択できる。また粘着剤を使用する場合も含めて、下地の材質や表面平滑性によっては接着力を保持するために不陸調整剤やプライマーを塗布した後には本発明の積層体を下地に貼る場合も好ましい態様である。接着剤としては従来の高分子タイルに使用する、例えばビニル系、ウレタン系等の接着剤が目的に応じて適宜選択できる。

本発明における積層体の施工方法として、目地部に1～10mmの隙間を設け、該目地部にシール剤を封入する方法が例示できる。特にウレタン系樹脂がもつ防水性を付与する目的として好ましく使用できる。この際に使用するシール剤としては、目開き等の目地部の破壊が起こらなければ特に限定されないが、目地部におけるウレタン系樹脂との接着が良好なものが好ましく、例えば変性シリコン、ポリウレタン、ポリサルファイド等例示できる。

実施例

以下本発明を実施例に沿って更に詳しく説明するが、必ずしもこれらに限定されるものではない。尚、測定および評価方法は下記の方法にて行った。

(1) 加熱寸法変化(%) : J I S A 5 7 0 5 に準拠し、温度80℃で6時間加熱前後のタイル状積層体の寸法変化を測定した。

(2) 線膨張率(／℃) : 300mm×300mmにカットしたタイル状積層体の、0℃と50℃での寸法(それぞれ L_0 、 L_{50} とする)を測定し、寸法変化値より線膨張率を下記の式より算出した。

$$\text{線膨張率(／℃)} = (L_{50} - L_0) / (50 \cdot L_0)$$

(3) 反りの評価 : 300mm×300mmにカットしたタイル状積層体を平板の上に置き、反りの程度を端部の最大浮き上がり量として測定し、以下の評価に区分した。

◎ : まったく浮き上がりが無い(反りがない)

○ : 5mm未満の浮き

△ : 5～10mmの浮き

× : 10mmより大きい浮き

(4) 目地部の評価 : 500mm×500mmのスレート板上に、100mm×100mmにカットしたタイル状積層体9枚を300mm×300mmの面を形

成するように粘着剤または接着剤で貼った。このサンプルを -20°C および 80°C の各温度の恒温槽に10分間ずつ交互に投じて10回繰り返す、その後の目地部の観察を目視にて以下の通り評価した。尚、強制目地の場合は目地間隔を4 mmとし、タイル状積層体の寸法を $98\text{ mm}\times 98\text{ mm}$ にカットした。

- 5 ○：突き上げや隙間等まったく起こらない、タイルの剥がれもない
 △：部分的な僅かな突き上げが観察される
 ×：目視で明らかな突き上げや目開きが観察される、またはタイルが剥がれる

- (5) 層間剥離強度 (N/cm) : J I S A 1 4 5 4 に準拠し、本発明のタイル状積層体における繊維強化樹脂層とウレタン系樹脂層との間の層間強度を、
10 180° ピール強度試験にて測定した。

 (6) メルトフローインデックス : A S T M D - 1 2 3 8 に準拠した。

実施例 1

- 直径が $17\text{ }\mu\text{m}$ のEガラス繊維のモノフィラメントを、シランカップリング剤
15 で処理した後、1000本に収束させたヤーンを、張力をかけながら引き揃え、
 溶融したポリプロピレン樹脂を接触させつつ加熱ロールでしごきながら含浸させ、
 ガラスの容積比率が50%になるように調整したシート状プリプレグを得た。

- 次いでこのシート状プリプレグ2枚を、繊維方向が直交するように積層し、その
 両面に更にポリエステル不織布を積層した図1に示すようなガラス繊維強化P
20 Pシート（プレグロンLFシートLF15N/R15、ガラス繊維径 $17\text{ }\mu\text{m}$ 、
 プリプレグの厚み $250\text{ }\mu\text{m}$ 、両面 $15\text{ g}/\text{m}^2$ のポリエステル不織布付き、三
 井化学社製）を約 $1\text{ m}\times 1\text{ m}$ にカットして合板の上に平らになるように固定し、
 その上に2液硬化型ウレタン原料（リムスプレーF-1000、三井化学社製）
 を硬化後のウレタン系樹脂層の厚みが2 mmになるように、衝突混合スプレーマ
25 シン（H-2000、米国ガスマー社製）にて液温約 60°C 、スプレー圧力約
 $0.5\text{ kg}/\text{cm}^2$ でスプレーし、その後約1日養生したあと図2に示すような厚
 さ 2.3 mm の2層の積層体を得た。尚、養生中のウレタン硬化収縮に伴うシー
 トの反りになるべく防ぐため、養生中は上記シートを合板にそのまま平らに固定
 していた。このようにして得られた積層体から加熱寸法変化、線膨張係数、反り

および層間剥離強度の測定に用いるタイルサンプルを切り出した。

一方上記サンプルとは別に、積層体の一部を300mm×300mmに切り出し、更に100mm×100mmに9枚にタイル状にカットして、床用ビニル系接着剤（セメダイン190、セメダイン社製）を片方の面に0.5mmの厚みに塗布した。次いでこれらのカットタイルを約500mm×500mmのスレート板の中央に、各タイルが突き合わせの状態で貼って約3日間養生し、目地部の評価用サンプルとした。

表1に示すように積層体の加熱寸法変化は0.05%、線膨張率は $1.1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ で寸法安定性は非常に良好であった。また反りの評価は△で下地に貼る前は比較的反りが目立ったが、下地に貼った後の目地部の評価は○でまったく問題はなく良好であった。更に層間剥離強度は10N/cmと実用に十分な剥離強度を示した。

実施例2

ウレタン系樹脂層をガラス繊維強化PPシートに積層する方法において、1m×1mにカットしたガラス繊維強化PPシートを、同じく1m×1mの型枠の付いた金属水平盤上に平らになるように敷き、その上に2液硬化型のウレタン原料（サンシラルF、三井化学社製）を攪拌混合後、硬化後のウレタン系樹脂層の厚みが2mmになるように塗り、その後1日養生して図2に示すような厚さ2.3mmの2層の積層体を得た他は実施例1と同様に行った。尚、層間剥離強度の測定は実施しなかった。

表1に示すように積層体の加熱寸法変化は0.06%、線膨張率は $1.2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ で寸法安定性は非常に良好であった。また反りの評価は○で反りは非常に小さく、目地部の評価も○で良好であった。

実施例3

実施例1と同様のガラス繊維強化PPシートを500×500mmにカットし、一方アジペート型エステル系の熱可塑性ポリウレタン（レザミンP-1078、大日精化社製）をプレス成形機にて180℃で30秒予熱後、プレス圧10kg/cm²で1分間プレス成形し、厚さ2mmで約500×500mmの熱可塑性ポリウレタンシートを得た。次いで同じくプレス成形機にて、約500mm×

- 500 mmにカットしたガラス繊維強化PPシートと、および得られた熱可塑性ポリウレタンシート2枚を重ねて180℃で30秒予熱後、プレス圧1 kg/cm²で1分間プレス成形し、図2に示すような厚さ2.2 mmの2層の積層体を得た。尚、プレス機から取り出したサンプルは、温度が下がるまで平板間に挟んで反りをなるべく防いだ。このようにして得られた積層体から加熱寸法変化、線膨張係数および反りの評価に用いるタイルサンプルを切り出した。

- 一方上記サンプルとは別に、積層体の一部を300 mm×300 mmに切り出し、更に100 mm×100 mmに9枚にタイル状にカットして、床用ビニル系接着剤（セメダイン190、セメダイン社製）を片方の面に0.5 mmの厚みに塗布した。次いでこれらのカットタイルを約500 mm×500 mmのスレート板の中央に、各タイルが突き合わせの状態に貼って約3日間養生し、目地部の評価用サンプルとした。

- 表1に示すように積層体の加熱寸法変化は0.07%、線膨張率は $1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ で寸法安定性は非常に良好であった。また反りの評価は△で下地に貼る前は比較的反りが目立ったが、下地に貼った後の目地部の評価は○でまったく問題はなく良好であった。

実施例 4

- ガラス繊維強化PPシートを、不織布を積層していないシート（プレグロンLシートL15N）とし、このシートの両面に表面張力が50 dyn/cmとなるようにコロナ放電処理を施し、図2に示すような厚さ2.2 mmの2層の積層体を得た他は、実施例1と同様に行った。

- 表1に示すように積層体の加熱寸法変化は0.06%、線膨張率は $1.2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ で寸法安定性は非常に良好であった。また反りの評価は△で下地に貼る前は比較的反りが目立ったが、下地に貼った後の目地部の評価は○でまったく問題はなく良好であった。更に層間剥離強度は14 N/cmと不織布が積層された場合を大きく上回る十分な剥離強度を示した。

実施例 5

- 実施例1と同様のガラス繊維強化PPシートを500×500 mmにカットして厚さ3 mmのアルミ板上に平らになるように敷き、温度約200℃にて融解

した改質アスファルト（軟化点 100°C ）を約 1 mm の厚みに塗り、冷えて固まりはじめるころに離型紙をのせた後、更に平板を載せて押し硬め、固化したアスファルトの厚みが 0.5 mm になるように調整し、粘着層を積層したガラス繊維強化シートを得た。このシートを粘着層が下になるように合板の上に平らになるように固定し、その上に2液硬化型ウレタン原料（リムスプレーF-1000、三井化学社製）を硬化後のウレタン系樹脂の厚みが 2 mm になるように、衝突混合スプレーマシン（H-2000、米国ガスマー社製）にて液温約 60°C 、スプレー圧力約 105 kg/cm^2 でスプレーし、その後約1日養生したあと図3に示すような厚さ 2.8 mm の3層の積層体を得た。尚、養生中のウレタン硬化収縮に伴うシートの反りをなるべく防ぐため、養生中は上記シートを合板にそのまま平らに固定していた。このようにして得られた積層体から加熱寸法変化、線膨張係数および反りの測定に用いるタイルサンプルを切り出した。

一方上記サンプルとは別に、積層体の一部を $300\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ に切り出し、更に $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ に9枚にタイル状にカットして、床用ビニル系接着剤（セメダイン190、セメダイン社製）を片方の面に 0.5 mm の厚みに塗布した。次いでこれらのカットタイルを約 $500\text{ mm}\times 500\text{ mm}$ のスレート板の中央に、各タイルが突き合わせの状態で貼って約3日間養生し、目地部の評価用サンプルとした。

表1に示すように積層体の加熱寸法変化は 0.05% 、線膨張率は $1.2\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ で寸法安定性は非常に良好であった。また反りの評価は Δ で下地に貼る前は比較的反りが目立ったが、下地に貼った後の目地部の評価は \bigcirc でまったく問題はなく良好であった。

実施例 6

実施例1と同様のガラス繊維強化PPシートを、約 $1\text{ m}\times 1\text{ m}$ にカットして合板の上に平らになるように固定し、その上に2液硬化型ウレタン原料（リムスプレーF-1000、三井化学社製）を硬化後のウレタン系樹脂層の厚みが 1 mm になるように、衝突混合スプレーマシン（H-2000、米国ガスマー社製）にて液温約 60°C 、スプレー圧力約 105 kg/cm^2 でスプレーした。その約5分後に、更に反対側の面に同じように硬化後のウレタン系樹脂の厚みが 1 mm に

なるように上記ウレタン原料をスプレーし、約1日養生した後図4に示すような厚さ2.3mmの3層の積層体を得た。尚、養生中のウレタン硬化収縮に伴うシートの反りをなるべく防ぐため、養生中は上記シートを合板にそのまま平らに固定していた。このようにして得られた積層体から加熱寸法変化、線膨張係数および反りの測定に用いるタイルサンプルを切り出した。

一方上記サンプルとは別に、積層体の一部を300mm×300mmに切り出し、更に100mm×100mmに9枚にタイル状にカットして、床用ビニル系接着剤（セメダイン190、セメダイン社製）を片方の面に0.5mmの厚みに塗布した。次いでこれらのカットタイルを約500mm×500mmのスレート板の中央に、各タイルが突き合わせの状態で貼って約3日間養生し、目地部の評価用サンプルとした。

表1に示すように積層体の加熱寸法変化は0.04%、線膨張率は $0.9 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ で寸法安定性は非常に良好であった。また反りの評価は◎でまったく反りは見られず、目地部の評価も○でまったく問題なく良好であった。

実施例7

実施例6と同様に、ガラス繊維強化PPシートの片面にウレタン原料を硬化後のウレタン樹脂の厚さが1mmになるようにスプレーした後500×500mmに切り出し、更に反対側の面に予め用意した厚さ1mm、500×500mmのエチレン/ブテンランダム共重合体エラストマー（タフマーA4085、230℃のメルトフローインデックス=6.7g/10min、三井化学社製）シートを重ねて、180℃で30秒予熱後、プレス圧1kg/cm²で1分間プレス成形し、図5に示すような厚さ2.2mmの3層の積層体を得た。このようにして得られた積層体から加熱寸法変化、線膨張係数および反りの測定に用いるタイルサンプルを切り出した。

一方上記サンプルとは別に、積層体の一部を300mm×300mmに切り出し、更に100mm×100mmに9枚にタイル状にカットして、床用ビニル系接着剤（セメダイン190、セメダイン社製）を片方の面に0.5mmの厚みに塗布した。次いでこれらのカットタイルを約500mm×500mmのスレート板の中央に、各タイルが突き合わせの状態で貼って約3日間養生し、目地部の評

価用サンプルとした。

表 1 に示すように積層体の加熱寸法変化は 0.05%、線膨張率は $1.1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ で寸法安定性は非常に良好であった。また反りの評価は○で若干の反りが見られたが、下地に貼った後の目地部の評価は○でまったく問題なく良好であった。

実施例 8

ガラス繊維強化 PP シートへの 2 回目のスプレーの直後に 30 g/m^2 のポリエステル不織布（エクーレ 6501A、東洋紡社製）を被せるようにして貼り、図 6 に示すような厚さ 2.6 mm の 4 層の積層体とした他は、実施例 6 と同様に行った。

表 1 に示すように積層体の加熱寸法変化は 0.05%、線膨張率は $1.1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ で寸法安定性は非常に良好であった。また反りの評価は◎でまったく反りは見られず、下地に貼った後の目地部の評価も○でまったく問題なく良好であった。

実施例 9

実施例 6 で得られた積層体の片側に、約 200°C に融解した改質アスファルト（軟化点 100°C ）を約 1 mm の厚みに塗り、冷えて固まりはじめるころに離型紙を載せた後、更に平板を載せて押し硬め、固化したアスファルトの厚みが 0.5 mm になるように調整し、図 7 に示すような厚さ 2.9 mm の 4 層の積層体を得た。このようにして得られた積層体から加熱寸法変化、線膨張係数および反りの評価に用いるタイルサンプルを切り出した。

一方上記サンプルとは別に、作製したタイル状積層体の一部を $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ にカットし、更に $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ に 9 枚にタイル状にカットして、離型紙を剥がし、次いでこれらのカットタイルを約 $500 \times 500 \text{ mm}$ のスレート板の中央に、各タイルが突き合わせの状態で貼って目地部の評価用サンプルとした。

表 1 に示すように積層体の加熱寸法変化は 0.06%、線膨張率は $1.1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ で寸法安定性は非常に良好であった。また反りの評価は◎でまったく反りは見られず、下地に貼った後の目地部の評価も○でまったく問題なく良好であ

った。

実施例 10

実施例 6 で得られた積層体の一部を、 $294\text{ mm} \times 294\text{ mm}$ に切り出し、更に $98\text{ mm} \times 98\text{ mm}$ に9枚にタイル状にカットして、床用ビニル系接着剤（セメダイン190、セメダイン社製）を片方の面に 0.5 mm の厚みに塗布した。
5 次いでこれらのカットタイルを約 $500\text{ mm} \times 500\text{ mm}$ のスレート板の中央に、各タイルが互いに 4 mm の間隔を維持するように貼って約3日間養生し、強制目地を造った。次いでタイル4辺端部より巾 2 cm のマスキングテープを貼り、目地に変性シリコン目地剤（トヨシリコンコークTS-200、東洋化学社製）
10 を過剰ぎみに流し込み、その後直ちに樹脂板の一边を使って目地部をなぞり平滑になるように仕上げた。更にその後マスキングテープを剥がし、1日養生して目地処理を完成した。

表1に示すように目地部の評価は○で、タイル側面部と目地剤との剥離もなく、またタイルの剥がれもまったく見られなかった。

15 比較例 1

ガラス繊維強化PPシートにスプレーするウレタン原料の厚みを 5 mm とし、厚さ 5.3 mm の積層体を得た他は、実施例1と同様に行った。尚、層間剥離強度の測定は実施しなかった。

表1に示すようにタイル状積層体の加熱寸法変化は 0.11% 、線膨張率は $2.6 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ で寸法安定性が悪い結果を示した。また反りの評価は×で反りが大きく、下地に貼った後の目地部の評価も△で 80°C での部分的な目地の突き上げが起こった。

比較例 2

ガラス繊維強化シートの代わりに、厚さ $250\text{ }\mu$ のPPシートの両面にポリエステル不織布を熱ラミネートした積層シートを用い、厚さ 2.5 mm の積層体を得た他は、実施例1と同様に行った。

表1に示すように積層体の加熱寸法変化は 0.18% 、線膨張率は $5.2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ で寸法安定性が極めて悪い結果を示した。また反りの評価も×で反りが大きく、下地に貼った後の目地部の評価も×で、 -20°C では目開き、 80°C で

大きな突き上げがほぼ全域で起こった。

表1

	加熱寸法変化 (%)	線膨張率 ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	反りの評価	目地部の評価	層間剥離強度 (N/cm)
実施例1	0.05	1.1	△	○	10
実施例2	0.06	1.2	○	○	—
実施例3	0.07	1.5	△	○	—
実施例4	0.06	1.2	△	○	14
実施例5	0.05	1.2	△	○	—
実施例6	0.04	0.9	◎	○	—
実施例7	0.05	1.1	○	○	—
実施例8	0.05	1.1	◎	○	—
実施例9	0.06	1.1	◎	○	—
実施例10	—	—	—	○	—
比較例1	0.11	2.6	×	△	—
比較例2	0.18	5.2	×	×	—

産業上の利用可能性

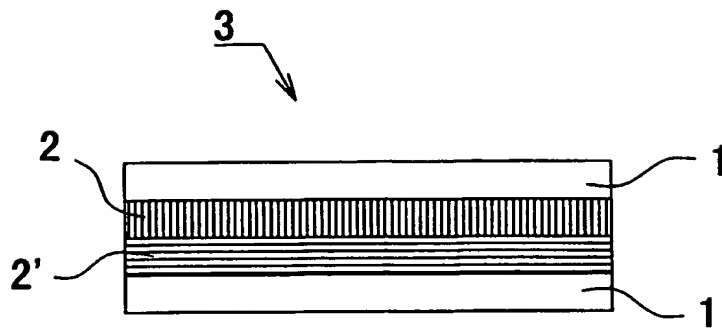
- 5 本発明によれば、従来の技術で達成されなかった高分子系タイルの施工後の寸法安定性、すなわち温度変化による寸法安定性と施工後の長期的な寸法安定性の両方が達成できる。この効果により、従来問題となっていたタイル施工後の目地部の突き上げや目開きの心配がなくなる。また、従来のウレタン系樹脂材料のもつ性能を何ら失うことなく本発明の寸法安定性が達成できる。更には、これまで
- 10 ウレタン系樹脂床材の主流であった塗り床工法に比べて大幅な施工時間短縮、すなわち施工性の改良が達成できる。したがって、本発明の積層体は、屋内外の床、壁、路面等に好適である。

請 求 の 範 囲

1. 連続した強化繊維を一方向に配列し、該強化繊維の容積比率が40～80%になるように熱可塑性樹脂を含浸した、厚みが50～1000 μm のシート状プリプレグの少なくとも2枚を、繊維方向が直交するように積層するか、または更
- 5 にその片面または両面に不織布を積層した繊維強化樹脂層に対して、ウレタン系樹脂層を積層した少なくとも2層であり、且つ二つの繊維方向に対する寸法安定性が線膨張率で $2.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下、加熱寸法変化で0.10%以下であることを特徴とする積層体。
2. 厚みが1～5 mmである1記載の積層体。
- 10 3. 繊維強化樹脂層において、シート状プリプレグの少なくとも2枚を、繊維方向が直交するように積層した後、更にその片面または両面に表面張力が40～60 dyn/cm になるように放電処理を施した1記載の積層体。
4. ウレタン系樹脂層の厚みが0.3～3.0 mmである1記載の積層体。
5. 繊維強化樹脂層に用いられる強化繊維がガラス繊維であり、熱可塑性樹脂が
- 15 ポリプロピレンである1記載の積層体。
6. 繊維強化樹脂層に対して、ウレタン系樹脂層を積層する面とは反対側の面に、更に粘着層を積層した1記載の積層体。
7. 繊維強化樹脂層に対して、ウレタン系樹脂層を積層する面とは反対側の面に、更に同種または異種の樹脂層を積層した、1記載の積層体。
- 20 8. 同種または異種の樹脂層の更に外側に、粘着層を積層した7記載の積層体。
9. 同種または異種の樹脂層の更に外側に、不織布を積層した7記載の積層体。
10. 巾が50～2000 mmのシート状である1～9のいずれか1項に記載の積層体。
11. 一辺の長さが50～2000 mmのタイル状である1～9のいずれか1項
- 25 に記載の積層体。
12. 複数の積層体を下地に貼る際、目地部に強制的に1～10 mmの隙間を設け、該隙間にシール剤を封入し目地処理することを特徴とする10または11記載の積層体の施工方法。
13. 1～9のいずれか1項に記載の積層体からなる床材。

1/2

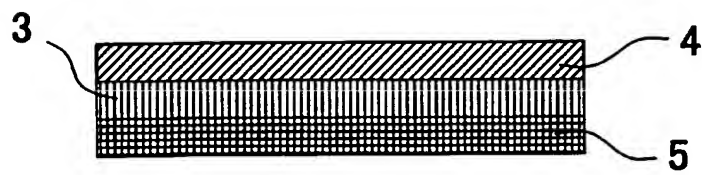
第1図



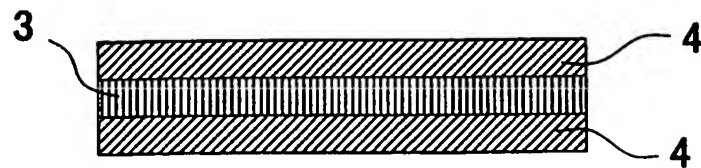
第2図



第3図

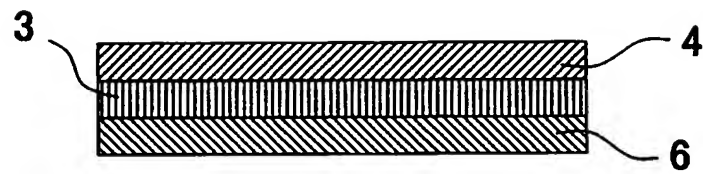


第4図

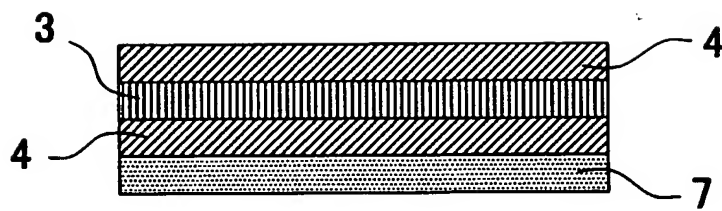


2/2

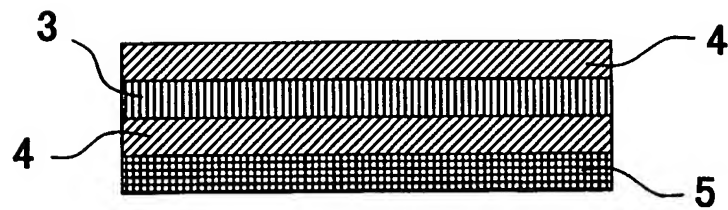
第5図



第6図



第7図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ B32B5/26, D06N7/06, E04F13/18, E04F15/10, 104

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B32B1/00-35/00, D06N1/00-7/06, E04F13/00-15/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1940-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-300521, A (K.K. A.R. Center, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 25 November, 1997 (25. 11. 97) (Family: none)	1-10, 13
Y	JP, 3-69676, A (Tajima Inc.), 26 March, 1991 (26. 03. 91) (Family: none)	1-13
Y	JP, 7-88998, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 4 April, 1995 (04. 04. 95) (Family: none)	1-13
A	JP, 60-135415, U (Kazumi Fukuda), 9 September, 1985 (09. 09. 95) (Family: none)	1-13
A	JP, 63-156324, U (Toray Industries, Inc.), 13 October, 1987 (13. 10. 87) (Family: none)	1-13
A	JP, 6-64078, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 8 March, 1994 (08. 03. 94) (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 July, 1999 (26. 07. 99)Date of mailing of the international search report
3 August, 1999 (03. 08. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁸ B32B5/26 D06N7/06 E04F13/18 E04F15/10, 104

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁸ B32B1/00-35/00 D06N1/00-7/06
E04F13/00-15/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1999年
日本国公開実用新案公報 1971-1995年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-300521, A (株式会社エイ・アール・センター、 三井東圧化学株式会社) 25. 11月. 1997 (25. 11. 9 7) ファミリーなし	1-10, 13
Y	J P, 3-69676, A (株式会社タジマ) 26. 3月. 199 1 (26. 03. 91) ファミリーなし	1-13
Y	J P, 7-88998, A (三井東圧化学株式会社) 4. 4月. 1 995 (04. 04. 95) ファミリーなし	1-13
A	J P, 60-135415, U (福田一美) 9. 9月. 1985 (09. 09. 95) ファミリーなし	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 07. 99

国際調査報告の発送日

03.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

4 S

9156

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 63-156324, U (東レ株式会社) 13. 10月. 1 987 (13. 10. 87) ファミリーなし	1-13
A	J P, 6-64078, A (三菱レイヨン株式会社) 8. 3月. 1 994 (08. 03. 94) ファミリーなし	1-13